

Rec'd PCT PTO 12 JUL 2005

(2)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

541 848

10/5/1348
(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年7月29日 (29.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/063130 A1

(51) 国際特許分類: C07C 5/03, 15/085, C07B 61/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016212

(22) 国際出願日: 2003年12月18日 (18.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-008049 2003年1月16日 (16.01.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目 5 番 33 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 奥 恵章 (OKU,Noriaki) [JP/JP]; 〒290-0035 千葉県市原市 松ヶ島 2-1 O-11 Chiba (JP). 堅尾 正明 (KATAO,Masaaki) [JP/JP]; 〒290-0023 千葉県市原市 惣社 3-5-21 Chiba (JP).

(74) 代理人: 榎本 雅之, 外 (ENOMOTO,Masayuki et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目 5 番 33 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

A1

WO 2004/063130 A1

(54) Title: METHOD FOR HYDROGENATION OF OLEFIN

(54) 発明の名称: オレフィンの水添方法

(57) Abstract: A method for hydrogenating an olefin wherein a liquid containing an olefin and a gas containing hydrogen are upwardly passed through a packed bed of a solid hydrogenation catalyst, characterized in that the gas has a superficial velocity of 3.0 cm/sec or more.

(57) 要約: 固形の水添触媒の充填層にオレフィンを含有する液と水素を含むガスをアップフローで通過させるオレフィンの水添方法であって、ガス空塔速度が 3.0 cm/sec 以上であるオレフィンの水添方法。

明細書

オレフィンの水添方法

5 技術分野

本発明はオレフィンの水添方法に関するものである。

背景技術

10 固形の水添触媒の充填層にオレフィンを含有する液と水素を含むガスをアップフローで通過させるオレフィンの水添方法としては、たとえば米国特許第3127452号に α -メチルスチレンと水素をアップフローで触媒層に供給し、水添する技術が開示されている。しかしながら、従来の方法においては、低コストでクメンを製造するという観点において、必ずしも満足できるものではなかった。

15

発明の開示

本発明は単位触媒あたりの反応速度が速いという優れた効果を有するオレフィンの水添方法を提供する。

すなわち、本発明は固形の水添触媒の充填層にオレフィンを含有する液と水素を含むガスをアップフローで通過させるオレフィンの水添方法であって、ガス空塔速度が3.0 cm/sec以上であるオレフィンの水添方法に係るものである。

発明を実施するための形態

オレフィンの水添に使用される固形の水添触媒としては、たとえば、成分として CuO 、 Cr_2O_3 、 ZnO 、 FeO_3 、 Al_2O_3 、 La_2O_3 、 Sm_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 NiO 、 BaO 、 CaO 、 MgO を少なくとも1種類含有する金属酸化物や、 Pd 、 Rh 、 Pt 、 Ru を含む貴金属触媒があげられる。固形の水添触媒としては、担体を用いたものでもよく、又は担体を用いないものでもよい。担体としては、シリカ、ア

ルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、シリカアルミナなどの金属酸化物及びこれらの複合酸化物；ペントナイト、モンモリロナイト、ケイソウ土、酸性白土、活性炭、セラミックなどをあげることができる。また、触媒の形状としては、球状、円筒状などをあげることができ、触媒の大きさは通常0.5
5 ~10 mmで小さすぎると圧力損失が増加し、経済性が悪くなり、大きすぎると触媒活性の低下や装置内で反応流体が偏流し好ましくない。

オレフィンの水添反応は、上記の固形の水添触媒を充填した反応器を用いて行われる。反応温度は通常20~500°C、好ましくは40~350°Cであり、反応圧力は通常0.1~20 MPa、好ましくは0.1~10 MPaである。

10 触媒の使用量は、供給するオレフィンを含有する液の空間速度として通常0.01~50 hr⁻¹であり、フレッシュのオレフィンを含有する原料液は、適当な溶媒で希釈したり、水添反応後の反応液を一部リサイクルした液で希釈しても良い。水素の量は送入するオレフィンの量に対して、通常1.0~30倍モルであり、供給されるオレフィンと反応しない適当なガスで希釈したり、過剰
15 の水素はリサイクルして使用しても良い。

オレフィンとしては、スチレン類等、二重、三重結合を含有する化合物をあげることができる。スチレン類としては、スチレン、 α -メチルスチレン等をあげることができる。

本発明においては、固形の水添触媒の充填層にオレフィンを含有する液と水
20 素を含むガスをアップフローで通過させる。アップフローとする理由は、液を偏流させることなく、均一に充填層に流す事ができるため、反応熱によるホットスポットの生成により、反応温度の制御が困難になり、反応が暴走する事を抑制できるからである。

本発明の最大の特徴は、ガス空塔速度が3.0 cm/sec以上である点に
25 あり、好ましくは3.5 cm/sec以上である。ガス空塔速度が3.0 cm/secより低すぎると、オレフィンの水添反応速度が速いため、気相中の水素が液に溶解する速度が律速になり、見かけの反応速度の低下、すなわち、充填層単位あたりの反応量が低下する。更に、オレフィンの水添反応速度の低下により、オレフィンの2量化やそれ以上の重合物の生成によるタール化反応が

起こり、収率が低下する。ガス空塔速度は 10 cm/sec 以下であることが好ましい。ガス空塔速度が 10 cm/sec より高すぎると、触媒同士の摩擦により摩耗粉が発生し、充填層の圧力損失が増加する場合がある。なお、ガス空塔速度は、下記式（1）により得られる。

5 (ガス空塔速度) = (実ガス体積流量) / (反応器断面積) (1)

実施例

次に本発明を実施例により説明する。

実施例 1

10 内径 4 mm の反応器に、銅を含有する触媒 12 cc を充填し、 21 重量%の α -メチルスチレン (AMS) を含有する液を 48 g/min で供給し、供給 AMS モル数に対して 1.5 倍モル数の水素を供給した。圧力は 1.0 MPa G、温度は 200°C で行った。このときのガス空塔速度は 7 cm/sec であり、触媒あたりの α -メチルスチレンの反応量は $49 \text{ kmol/m}^3 \text{触媒/hr}$

15 であった。

実施例 2

内径 4 mm の反応器に、パラジウムを含有する触媒 2.2 cc を充填し、 18 重量%の α -メチルスチレン (AMS) を含有する液を 3.3 g/min で供給し、供給 AMS モル数に対して 1.5 倍モル数の水素を供給した。圧力は 1.0 MPa G、温度は 180°C で行った。このときのガス空塔速度は 6.5 cm/sec であり、触媒あたりの α -メチルスチレンの反応量は、 $71 \text{ kmol/m}^3 \text{触媒/hr}$ であった

比較例 1

原料を 1.6 g/min で供給し、反応温度を 210°C 、圧力を 1.4 MPa G で反応する以外は、実施例 1 と同じ条件で行った。このときのガス空塔速度は 2.7 cm/sec であり、触媒あたりの α -メチルスチレンの反応量は、 $14 \text{ kmol/m}^3 \text{触媒/hr}$ であった。

比較例 2

原料を1. 6 g/m² minで供給する以外は、実施例2と同じ条件で行った。このときのガス空塔速は2. 8 cm/secであり、触媒あたりの α -メチルスチレンの反応量は42 kmol/m³触媒/hrであった

5 産業上の利用可能性

以上説明したとおり、本発明によれば、固体の水添触媒の充填層にオレフィンを含有する液と水素を含むガスをアップフローで通過させるオレフィンの水添反応であって、単位触媒あたりの反応速度が速いという優れた効果を有するオレフィンの水添方法を提供することができる。

請求の範囲

1. 固形の水添触媒の充填層にオレフィンを含有する液と水素を含むガスをアップフローで通過させるオレフィンの水添方法であって、ガス空塔速度が3.0 cm/sec以上であることを特徴とするオレフィンの水添方法。
2. オレフィンがスチレン類である請求の範囲第1項記載の水添方法。
3. ガス空塔速度が3.5 cm/sec～10 cm/secである請求の範囲第1又は2項記載の水添方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16212

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C5/03, 15/085, C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C5/03, 15/085, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3127452 A (Societa Italiana Resine), 31 March, 1964 (31.03.64), Example 2; Claims (Family: none)	1-3
Y	JP 56-140933 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 November, 1981 (04.11.81), Claims; examples (Family: none)	1-3 1-3
Y	JP 6-32747 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 February, 1994 (08.02.94), Claims; examples (Family: none)	1-3

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2004 (15.03.04)Date of mailing of the international search report
06 April, 2004 (06.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16212

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 1555270 A (ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORP.), 07 November, 1979 (07.11.79), Examples; Claims & JP 53-82704 A & DE 2758274 A1 & FR 2376100 A1 & GB 1555270 A	1-3
Y	US 4257877 A (Engelhard Minerals & Chemicals Corp.), 24 March, 1981 (24.03.81), Examples; Claims & DE 2758318 A1 & FR 2376101 A1 & GB 1543880 A & JP 53-82703 A	1-3

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/16212

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C07C5/03, 15/085, C07B61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C07C5/03, 15/085, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 3127452 A (Societa Italiana Resine) 1964. 03. 31, Example 2, Claims (ファミリーなし)	1-3 1-3
X Y	JP 56-140933 A (住友化学工業株式会社) 1981. 11. 04, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-3 1-3
Y	JP 6-32747 A (住友化学工業株式会社) 1994. 02. 08, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 15. 03. 2004	国際調査報告の発送日 06. 4. 2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 山田 泰之 4H 3036 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	GB 1555270 A(ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION) 1979.11.07, EXAMPLES, CLAIMS & JP 53-82704 A & DE 2758274 A1 & FR 2376100 A1 & GB 1555270 A	1-3
Y	US 4257877 A(Engelhard Minerals & Chemicals Corporation) 1981.03.24, EXAMPLES, CLAIMS & DE 2758318 A1 & FR 2376101 A1 & GB 1543880 A & JP53-82703 A	1-3